

JP 50-117771

AN 1976:121805 CAPLUS
 DN 84:121805
 ED Entered STN: 12 May 1984
 TI Oxazolidones
 IN Karasawa, Yoshiharu; Narahara, Toshikazu
 PA Hitachi, Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC C07D; B01J

CC 28-6 (Heterocyclic Compounds (More Than One Hetero Atom))
 Section cross-reference(s): 35

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|---------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI | JP 50117771 | A2 | 19750916 | JP 1974-25228 | 19740306 |
| | JP 52034624 | B4 | 19770905 | | |
| PRAI | JP 1974-25228 | | 19740306 | | |

GI For diagram(s), see printed CA Issue.

AB In the prepn. of oxazolidone or polyoxazolidones from epoxy compds. and org. isocyanates, cycloamidines I ($R_1 = H$, C_1-8 alkyl; $R_2 = C_1-8$ alkyl, $n = 2-6$) or II ($X_1, X_2 = \text{alkylene}$, $m = 2-11$) or their salts were used as catalysts. Thus, phenyl glycidyl ether, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (III), α -C₁₂C₆H₄, and PhNCO was heated to give 93% 3-phenyl-5-phenoxyethyl-2-oxazolidone. Bisphenol A diglycidyl ether, DMF, III, and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate gave 96% polyoxazolidone. 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene and

1,2-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidine were also used in place of III.
 ST oxazolidone; polyoxazolidone; cyclization catalyst epoxide isocyanate; diazabicycloundecene; diazabicyclonene; pyrimidine dimethyltetrahydro

IT Condensation reaction catalysts
 (cyclo-, diazabicycloundecene, diazabicyclonene, and dimethyltetrahydropyrimidine, for glycidyl ethers and isocyanates, oxazolidones from)

IT 3001-72-7 (4271-96-9) 6674-22-2

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
 (catalysts for cyclocondensation reaction of glycidyl ethers with isocyanates)

IT 101-68-8 103-71-9

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
 (cyclization of, with glycidyl ether)

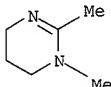
IT 122-60-1 1675-54-3

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
 (cyclization of, with isocyanate)

IT 1226-26-3P 25750-60-1P

RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)
 (prepn. of)

RN 4271-96-9 REGISTRY
CN Pyrimidine, 1,4,5,6-tetrahydro-1,2-dimethyl- (7CI, 8CI, 9CI) (CA INDEX
NAME)
OTHER NAMES:
CN 1,2-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidine
CN 1,4,5,6-Tetrahydro-1,2-dimethylpyrimidine
CN 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidine
FS 3D CONCORD
MF C6 H12 N2
CI COM
LC STN Files: BEILSTEIN*, BIOSIS, CA, CAOLD, CAPLUS, CASREACT, CHEMCATS,
CHEMINFORMRX, CHEMLIST, CSHEM, IFICDB, IFIPAT, IFIUDB, TOXCENTER,
USPATFULL
(*File contains numerically searchable property data)
Other Sources: EINECS**, NDSL**, TSCA**
(**Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)



PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT

45 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)
1 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA
45 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)
1 REFERENCES IN FILE CAOLD (PRIOR TO 1967)



(2,000円)

特許願 54

昭和 49年 3月 6日

特許庁長官殿

発明の名称 オキサゾリドン類の製造方法

発明者

住所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号
 株式会社 日立研究所内
 氏名 吉沢吉治

特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 株式会社 日立製作所 内
 代表者 吉山博吉

代理人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 株式会社 日立製作所 内
 電話東京 270-2111(大代)

氏名 (608)代理士高橋明

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 50-117771

⑬ 公開日 昭50(1975) 9.16

⑫ 特願昭 49-25228

⑯ 出願日 昭49(1974) 3. 6

審査請求 有 (全6頁)

庁内整理番号

6762 44

6818 4A

⑫ 日本分類

16 E341

13B94

⑪ Int.Cl²

C07D263/20/

B01J 3/102

明細書

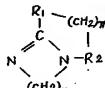
発明の名称 オキサゾリドン類の製造方法

特許請求の範囲

エポキシ化合物と有機イソシアネートとを反応させてオキサゾリドンまたはポリオキサゾリドンを製造する際に、触媒として一般式、



または



(上式において R₁ は H または炭素数が 1~8 のアルキル基、R₂ は炭素数が 1~8 のアルキル基または 2~6 の族数、m は 2~11 の整数をそれぞれ表わし、環状部分の水素原子は低級アルキル基で置換されていてもよい) で示される。少くとも一種のシクロアミジン類またはその塩を用いることを特徴とするオキサゾリドン類の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はオキサゾリドン類の製造方法に係り、特に新規なアミン触媒を用いてエポキシ化合物と

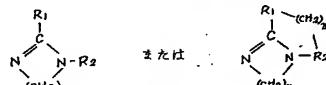
有機イソシアネート化合物からオキサゾリドンまたはポリオキサゾリドンを製造する方法に関する。
 従来、エポキシ化合物と有機イソシアネートからオキサゾリドンまたはポリオキサゾリドンを合成する触媒としては、塩化リチウム、ヨウ化カリウム等の無機塩類、トリエチルアミン、ビリジン、N-メチルモルホリンのような第3級アミン、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド、テトラメチルアンモニウムクロライドのような第4級アミン、またはナトリウムメトキサイド、リチウムブロキサイドのようなアルコキサイドが知られている。

しかしながらこれらの触媒は、例えば無機塩類または第4級アミンモニウム塩の場合は溶解度が小さく、また第3級アミンの場合は製品の収率が悪く、またアルコキサイドの場合には空気中の水分と反応するために貯蔵安定性が悪いなど、種々の欠点がある。

本発明の目的は、これらの欠点のない新規な触媒を用いてエポキシ化合物と有機イソシアネート

からオキサゾリドンまたはポリオキサゾリドンを工業的有利に製造することにある。

本発明は、エポキシ化合物と有機イソシアネートとを反応させてオキサゾリドンまたはポリオキサゾリドンを製造するに際し、触媒として一般式



(上式においてR₁はHまたは炭素数が1~8(好ましくは1~4)のアルキル基、R₂は炭素数が1~8のアルキル基、nは2~6(好ましくは2~4)、mは2~11(好ましくは3~6)の整数をそれぞれ表わし、環状部分の水素原子は低級アルキル基で置換されていてもよい)で示される少くとも一種のシクロアミジン類またはその塩を用いることを特許とするものである。

本発明において触媒として用いるシクロアミジン類としては、

たとえば、

1-メチルイミダゾリン

1, 2-ジメチルイミダゾリン

1-メチル-2-エチルイミダゾリン

1-メチル-2-オクチルイミダゾリン

1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラハイドロビ

リミジン

1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラハイ

ドロビリミジン

1-メチル-2-エチル-1, 4, 5, 6-テト

ラハイドロビリミジン

1-メチル-2-ブチル-1, 4, 5, 6-テト

ラハイドロビリミジン

1-エチル-2-オクチル-1, 4, 5, 6-テ

トラハイドロビリミジン

1, 2, 4-トリメチル-1, 4, 5, 6-テト

ラハイドロビリミジン

1, 5-ジアザビシクロ(4.2.0)オクテン

-5

1, 4-ジアザビシクロ(3.3.0)オクテン

3-メチル-1, 4-ジアザビシクロ(3.3.

0)オクテン-4

1, 5-ジアザビシクロ(4.3.0)ノネン-

5

1, 8-ジアザビシクロ(7.3.0)ドデセン-

-8

1, 5-ジアザビシクロ(4.4.0)デセニ-

5

1, 8-ジアザビシクロ(7.4.0)トリデセ-

-8

1, 8-ジアザビシクロ(5.3.0)デセニ-

7

1, 8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセ-

-7

9-メチル-1, 8-ジアザビシクロ(5.4.

0)ウンデセン-7

1, 8-ジアザビシクロ(7.5.0)テトラデ-

セン-8

1, 10-ジアザビシクロ(7.4.0)トリデ-

セン-9

1, 1, 4-ジアザビシクロ(1.1.4.0)ヘプ

タデセン-13

をあげることができる。

また上記シクロアミジン類の塩とは上記シクロ

アミジン類と酸(フェノール類、脂肪族など)と

の反応生成物をいい、フェノール類としては、た

とえばフェノール、クレゾール類、キシレノール

類、ナフトール類、トリメチルフェノール類、テ

トラメチルフェノール類、ベンタメチルフェノ-

ール類、エチルフェノール類、n-またはiso-

プロピルフェノール類、シクロヘキシルフェノ-

ール類、n-またはiso-アミルフェノール類、

iso-オクタフルフェノール類、iso-ノニル

フェノール類、iso-ドデシルフェノール類、

ジ-またはポリ置換フェノール類(たとえばチモ-

ール、カルバクロール、ジ-isoo-アルキルフ

エノール)、メキシフエノール類(たとえばオ

イグノール、グアヤコール)などの一価フェノ-

ール類;カテコール類、レゾルシン類、ハイドロキ

ノン類、ビスフェノール類などの二価フェノール

類; またビロガロール、フロログルシンなどの多価フェノール類があげられる。脂肪酸としてはたとえば、亜酸、酢酸、プロピオニ酸、らく酸、吉草酸、カブリノン酸、エナント酸、カブリル酸、ベラルゴン酸、カブリノン酸、ウンデシル酸、ラウリノ酸、トリデシル酸、ミリスチノ酸、ベントデシル酸、パルミチン酸、ヘptaデシル酸、ステアリノ酸などの連鎖飽和脂肪酸; アクリル酸、クロトノ酸、イソクロトノ酸、ウンデシレノ酸、オレイ酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブランジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸などの不飽和脂肪酸; 2-エチルヘキサン酸などのイソアルキル脂肪酸; 乳酸、グリコール酸、リシノール酸、オキシステアリン酸などのオキシ脂肪酸; その他酸としては、たとえば安息香酸、サリチル酸、エノール酸(たとえば、パルビタノ酸)、炭酸、リン酸などの弱酸があげられる。

これらの塗を製造するには、前記シクロアミジン類と上記の酸からそれぞれ所望のものを選んで

反応されればよい。この場合、両者の反応割合は当量であるが、アミン成分が過剰に存在する塩でも、また酸成分が過剰に存在する塩でも使用することができる。なお、塩は特別の触媒の助けなしに容易に形成される。

本発明におけるこれらの触媒の添加量は、有機イソシアネートとホボキシ化合物との混合物に対して0.01~1.0重量%が望ましく、特に0.5~5%が好ましい。

本発明に用いる有機イソシアネートとしては、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、テトラメチレンイソシアネート、パラクロロフェニルイソシアネート、3,4-ジクロロフェニルイソシアネート、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、ベンジルイソシアネート等の単官能のイソシアネート、また多官能の有機イソシアネート化合物としては、メタジイソシアネート、ブタン-1,1-ジイソシアネート、エタン-1,2-ジイソシアネート、ブタン-1,2-ジイソシアネート

トランスペニレンジイソシアネート、ブロバン-1,3-ジイソシアネート、ブタン-1,4-ジイソシアネート、2-ブテン-1,4-ジイソシアネート、2-メチルブタン-1,4-ジイソシアネート、ベンタン-1,5-ジイソシアネート2,2-ジメチルベンタン-1,5-ジイソシアネート、ヘキサン-1,6-ジイソシアネート、ヘブタン-1,7-ジイソシアネート、オクタン-1,6-ジイソシアネート、ノナン-1,9-ジイソシアネート、デカン-1,10-ジイソシアネート、ジメチルシランジイソシアネート、ジフェニルシランジイソシアネート、 α , ω -1,3-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 α , ω -1,4-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 α , ω -1,3-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 α , ω -1,4-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 α , ω -1,4-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 α , ω -1,4-ジメチルナフタリジイソシアネート、 α , ω -1,5-ジメチルナフタリジイソシアネート

シクロヘキサン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4-ジイソシアネート1,3-フエニレンジイソシアネート、1,4-フエニレンジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2,6-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-3,5-ジイソシアネート、ジフェニルエテル-4,4-ジイソシアネート、ジフェニルエテル-2,4-ジイソシアネート、ナフタリ-1,4-ジイソシアネート、ナフタリン-1,5-ジイソシアネート、ビフェニル-4,4-ジイソシアネート、3,4-ジメチルビフェニル-4,4-ジイソシアネート、2,3-トキシジフェニル-4,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4-ジイソシアネート、3,3-ジメトキシジフェニルメタン-4,4-ジイソシアネート、4,4'-ジメトキシジフェニルメタン-3,3-ジイソシアネート、シフェニ

ルサルファイド-4, 4'-ジイソシアネート、ジフエニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネートなどの2官能の有機イソシアネートまたはこれらの中の有機イソシアネートの2量体もしくは3量体があげられる。

本発明に用いるエポキシ化合物としては、主にレンオキサイド、プロビレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル等の単官能のエポキシ化合物、多官能のエポキシ化合物としては、例えばビスマスフェノールAのグリシジルエーテル、ブタジエンエポキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメテル-(3, 4-エポキシ)シクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4, 4'-ジ(1, 2-エポキシエチル)ジエニルエーテル、4, 4-(1, 2-エポキシエチル)ビフェニル、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブロハシ、レゾルシンのジグリシジルエーテル、フロログルシンのジグリシジルエーテル、メチルフロログルシンのジグリシジルエーテル、ビス(2, 3-エポキシシク

ロベンチル)エーテル、2-(3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-5, 5-スピロ(3, 4-エポキシ)-シクロヘキサン-3-エキサンカルボキシミドなどの2官能のエポキシ化合物等があげられる。

本発明方法を詳細に述べれば、まず前記エポキシ化合物単独または該エポキシ化合物と前記有機イソシアネートとの化合物またはこれらに後述する不活性溶媒を加えたものに、触媒として前記シクロアミン類を添加する。所定の温度に加熱した後、該化合物に前記有機イソシアネートを単独または不活性溶媒に溶かして添加反応させる。上記反応において反応物質の混合順序を変えたり、反応初期または溶媒との混合物を予熱してもよいことは勿論である。

本発明においてエポキシ化合物と有機イソシアネートの当量比は原則として1:1であるが、必

要に応じていずれか一方を過剰にしてもよい。例えばポリオキサソリドンを製造の場合、2官能のエポキシ化合物または2官能の有機イソシアネートを過剰にしておけばその過剰剤が末端に存するポリオキサソリドンを得ることができる。

本発明における反応は無溶媒でも進行するが、好ましくは前記反応物質に対して不活性の溶媒を併用するのがよい。それらの溶媒の例としては、トルエン、キシレン、ベンゼン、シクロヘキサン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルムN-メチルピロリドン、ジクロヘキサン、オルトジクロベンゼン、デカリシン、メチケレン等およびこれらの混合物があげられる。これらの溶媒の液は生成物が溶媒に対して20~80%、好ましくは50~70%になる量がよい。

本発明における反応を簡便に進行させるために有機イソシアネートの添加は滴下して行うのがよい。特にこれは、ポリオキサソリドンを合成

するときにその分子量を上げるために必要なことである。また反応は乾燥した窒素気流ならば空気中で行つてもよいが、好ましくは窒素窒素気流中で行うのがよい。

反応温度としては、120~300°Cの範囲が適当であり、好ましくは140~180°Cがよい。
120°Cより低温になるとオキサソリドンよりイソシアネートの3量体であるイソシアヌレートが生成し、また300°Cを超える高温になると複雑な副反応が起きる。

反応温度については、一般に溶媒の沸点が140°C以上ならば、その溶媒をリフラックスさせるごとににより反応温度を一定に保つことができる。また溶媒の沸点が低いもの、例えばベンゼンを用いるときは加圧して反応温度まで上げなければならないが、高沸点の溶媒を用いるときは常圧下でも充分反応を行なうことができる。

反応時間は、通常は有機イソシアネートを滴下する時間を含めて1~5時間でよく、好ましくは2~3時間でよい。このうち滴下する時間は15

~60分間恒温である。

反応終了後、粗製液を室温まで冷却し、以下常法に従い沈澱、汎過、精製を行う。

本発明は、触媒として新規なジクロアミジン類を用いることにより、エポキシ化合物と有機イソシアネートから比較的の短時間に、目的とするオキサゾリドンまたはポリオキサゾリドンを好収率で製造することができる。

本発明によつて得られたオキサゾリドン類は、各種処理ワニス、特に下種エナメル漆、ハイポン漆、その他オキサゾリドンのプレポリマー用として極めて有用である。

以下、実施例により本発明をさらに詳しく述べる。

実施例1

温度計、環状冷却器、滴下ロート、窒素導入管を備えたセパラブルフラスコC、150ml(0.1モル)のフェニルグリシジルエーテルと0.5%の1,8-ジアザビンクロ(5·4·0)ウンデセン-7と30mlのオルトジクロベンゼンを加え

160°Cに加熱する。所定の温温に達した後、1.

9(0.1モル)のフェニルイソシアネートを1.0

mlのオルトジクロベンゼンに溶解したもの30

分間かけて滴下する。滴下後温温を160°Cに30

分間保持する。反応が終了したら、室温まで冷却

して200mlのメタノールを加え反応生成物を沈

澱させ吸引濾過する。次いでこれをアセトンより

再結晶させて製品とする。得られた製品の収率は

9.3%、沸点140.5°C(文献値140.0°C)。

また製品の赤外吸収スペクトルは1740cm⁻¹に

オキサゾリドン環のνc=0の吸収を示し、3-

フェニル-5-フェノキシメチル-2-オキサゾ

リドンと同定された。

実施例2~5

触媒の種類を代える以外は実施例と同じ条件で反応させ、第1表に示すような結果を得た。

第1表

| 実施例 | 有機イソシアネート | エポキシ化合物 | 触媒 | 溶媒 | 吸収 |
|-----|-------------|-------------------|------------|----|-----|
| 2 | フェニルイソシアネート | DBN ¹⁾ | オルトジクロベンゼン | 回上 | 93% |
| 3 | 回上 | THP ²⁾ | 回上 | 85 | |
| 4 | 回上 | DBU ³⁾ | 回上 | 92 | |
| 5 | 回上 | DBU | 回上 | 90 | |

注
 1) DBN: 1, 5-ジアザビンクロ[4·3·0]ホスホネート
 2) THP: 1, 2-ジオキソル-1, 4, 5-テトラヒドロピリミジン
 3) DBU: 1, 8-ジアザビンクロ[5·4·0]ウンデセン-7

対照例1

触媒としてトリエチルアミンを用いる以外は実施例1と同様な条件で反応を行つたところ、収率は0.1%であつた。

実施例6

実施例1と同条件で、フェニルイソシアネートの代りにトリフェニルイソシアヌレート(フェニルイソシアネートの3量体)を使用した。収率は9.0%で3-フェニル-5-フェノキシメチルオキサゾリドンが得られた。

実施例7

ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(ダウケミカル社製、リビR332)を30mlのジメチルホルムアミドと0.5%の1, 8-(ジアザビンクロ[5·4·0]ウンデセン-7を加え、加熱する。溶液がリフラククスしたら50mlのジメチルホルムアミドに溶かした4, 4'-ジフェニルメタジイソシアネートを45分間かけて滴下する。

滴下後1.5時間リフラククスを経て更に反応させる。反応終了後、反応生成物に1000mlのメ

タノールを加え、吸引濾過する。精製したポリオキサゾリドンは淡黄色の粉末で収率は9.6%であつた。このポリオキサゾリドンの赤外吸収スペクトルをとると、 910 cm^{-1} エピキシジ基の吸収と 2275 cm^{-1} のイソシアネート基の吸収は消失して、新たに 1750 cm^{-1} にポリオキサゾリドンのカルボニル基に基く吸収が出現した。

代理人 先理士 高橋明夫

添附書類の目録

- (1) 第一報 告白 1通
- (2) 第二報 告白 1通
- (3) 著作権 1通
- (4) 特許権権利書 1通
- (5) 申請者登録証 1通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発明者

本所 英城県日立市幸町3丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内
名前 福良原 後輔